

	しみず あつし
氏名	清水 敦
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成14年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)材料物性学専攻
学位論文題目	燐蒸気圧制御ブリッジマン法によるInPの結晶成長に関する研究
指導教官	東北大学教授 須藤 建
論文審査委員	主査 東北大学教授 須藤 建 東北大学教授 一色 実 東北大学教授 深道 和明

論文内容要旨

1. 序章 本研究の意義

InP はこれを基板とする InGaAsP 混晶が 0.7~1.35eV の禁制帯幅の直接遷移型半導体となり石英ファイバ通信用の受発光素子材料として、また飽和ドリフト速度が GaAs よりも大きいことから高周波素子材料としても有用な化合物半導体である。しかし、転位や双晶などの結晶欠陥が生じ易く融点でのりん蒸気圧が 27 気圧と高いことから組成ずれも起きやすい。本研究ではりん蒸気圧を制御した封管中で横型ブリッジマン法による結晶成長を行ない、雰囲気りん蒸気圧によって結晶組成、結晶欠陥および深い準位が変化するかどうかを明らかにし、高品質結晶の可能性を探るものである。

2. 蒸気圧制御ブリッジマン法による結晶成長と結晶欠陥

結晶成長は図1のように原料多結晶と赤燐を石英アンブルに真空中で封止し、赤燐部分の温度で内部の燐蒸気圧を制御した。成長方位は(111)、成長速度は1.8mm/hに固定した。結晶先端部分での Huber エッチャントによるエッチピット密度 (EPD) は図2に示すように 25 気圧付近で最小値を示し、X線ロックアップカーブ (XRC) の半値幅も同じく最小となる。X線逆格子マッピング測定から蒸気圧がずれた条件では格子面が揺らいだモザイク状なり、小傾角粒界に転位が生ずると考えられる。

3. ブリッジマン法による結晶成長におけるポートと結晶の濡れ

りん蒸気雰囲気での融液形状観察からポート面と原料融液との濡れを評価し、石英ポートと InP との接触面に生ずる熱応力が転位を増殖しうる大きさになることを示した。濡れによる過剰な応力が少ない pBN 製ポートでは転位密度が石英製ポートより2桁低くなった。

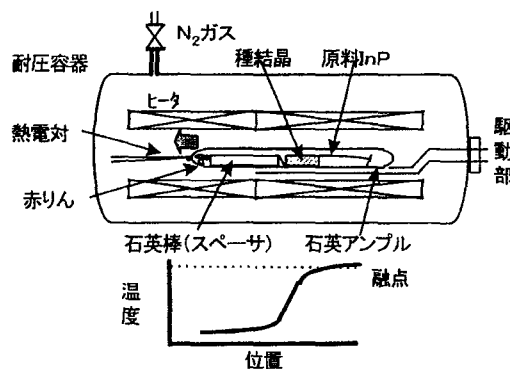


図1 高圧結晶成長装置の模式図

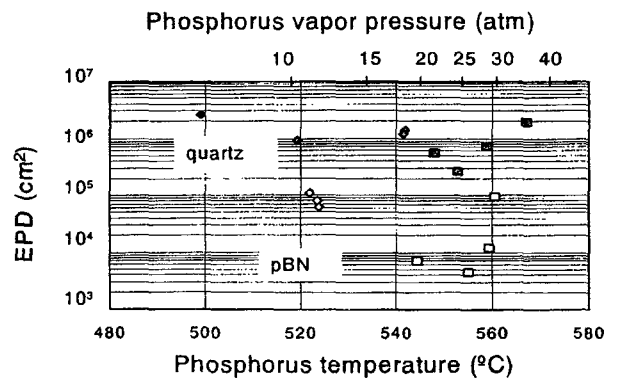


図2 りん蒸気圧とEPDの関係

4. 結晶欠陥の成長方向分布とりん蒸気雰囲気による組成変化

りん蒸気圧を変えて EPD, XRC の半値幅の成長方向分布を求めた。最適蒸気圧と思われる 25 気圧では全長に亘り EPD は 10^3cm^{-2} 台であるのに 12 気圧, 29 気圧では成長につれ転位密度が増加し, XRC の半値幅も増加する。逆格子マッピングから結晶後部で面方位が揺らいだモザイク状になっていることがわかり, 成長に従って結晶組成がずれていくことを示唆する。X線回折による格子定数の測定から組成変化を評価した。図 3 のように 25 気圧の場合は市販の LEC 結晶と変わらないが, 29 気圧では成長とともに格子定数が大きくなり, 逆に 12 気圧では小さくなる。結晶先端では融解直後に固化するため化学量論的組成に近い原料多結晶の固相の組成が維持されており, 有限時間を経てりん蒸気圧で定まる融液組成へ変化すると考えると結晶の組成変化も説明される。欠陥分布は結晶組成の変化に対応すると考える。りん蒸気圧が高いほど格子定数が大きくなることからりん空孔が減少するものと考えられる。

5. InP 結晶の電気特性

InP 結晶の電気特性を Hall 係数測定により評価した。主な不純物は石英ボートを還元したシリコンであり, 結晶先端で 10^{16}cm^{-3} 台の濃度を示す。InP 中のシリコンの偏析係数は 0.43 と見積もられた。

6. 結晶組成に起因する深い準位の評価

InP 結晶中の空孔や格子間位置原子やこれらと不純物が複合した欠陥は禁制帯幅中に深い準位を形成する。フォトルミネッセンス (PL) と光容量測定によって深い準位を評価した。光容量測定は深い準位を光励起して発生するイオン濃度を CV 測定によって調べるもので, その準位と濃度を同時に求めることができる。低いりん蒸気圧で成長した結晶ではりん空孔とドナーが複合したといわれる 1.1eV に PL 発光が観察される。この発光はりん蒸気圧が 20 気圧を超えると急激に弱まる。1.1eV に PL 発光が見られる 18 気圧と, この発光がみられない 33 気圧のりん蒸気圧で成長させた結晶について光容量スペクトルを測定した。図 4 のように前者では $E_c-1.1\text{eV}$ の準位のイオン濃度が $1\sim 2\times 10^{14}\text{cm}^{-3}$ あるが, 後者ではこの準位がほとんど観察されず, 成長時のりん蒸気圧を高めることでりんの空孔が低減されることが示された。これはりん蒸気圧と格子定数の関係とも一致する。

7. 総括

りん蒸気圧を制御したブリッジマン法による InP の結晶成長に於いて, りん蒸気圧による転位密度の変化を調べた。蒸気圧を変えて成長した結晶の格子定数から結晶組成が制御できることを明らかにし, PL, 光容量測定から高いりん蒸気圧で成長させるとりん空孔が関係する深い準位が減少することも明らかになった。最適蒸気圧での成長によって転位密度が $4\times 10^2\sim 4\times 10^3\text{cm}^{-2}$ と高品位結晶の作製が可能であった。

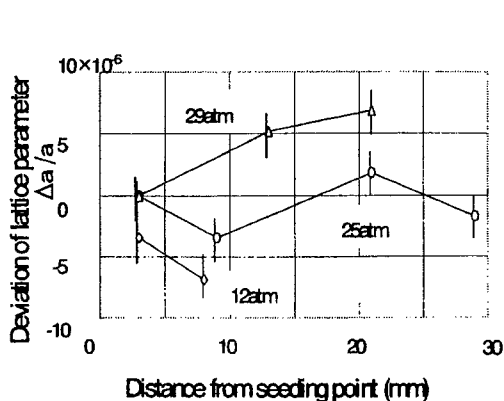


図 3 格子定数の成長方向分布

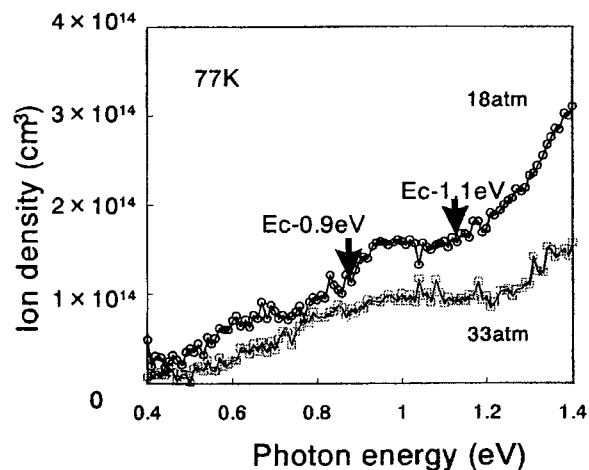


図 4 光容量スペクトル測定結果

審査結果の要旨

InP は光通信および超高周波素子材料として有用な化合物半導体である。しかし、転位や双晶などの結晶欠陥が生じ易く、また、融点での燐の解離圧が高いことから、ストイキオメトリ（化学量論的組成）からのずれが起き易い。本論文は、燐蒸気圧を制御した横型ブリッジマン法による InP 結晶成長を行い、燐蒸気圧によって結晶成長、結晶欠陥及び深い準位が変化することを明らかにし、高品位結晶の可能性を示したものであり、全編 7 章よりなる。

第 1 章は序論であり、本研究の背景と目的について述べている。

第 2 章では蒸気圧制御ブリッジマン法による InP 単結晶成長と結晶欠陥について述べている。燐蒸気圧を 3 気圧から 35 気圧まで変化させて成長を行った結果、転位密度が 25 気圧で最小値を示し、X 線ロックアップカーブの半値幅も同じく最小となることを明らかにした。X 線逆格子マッピングから、蒸気圧がずれた条件では格子面が揺らいだモザイク状となり、小傾角粒界に転位が生じると考えられる。

第 3 章では蒸気圧制御ブリッジマン法結晶成長におけるポートと結晶の濡れについて検討している。ポート面と原料融液との接触角を観察評価し、石英ポートと InP との接触面に生じる熱応力が転位を増殖し得る大きさになることを示した。濡れによる過剰な応力が少ない pBN 製ポートでは転位密度が石英製ポートより 2 桁低くなった。

第 4 章では結晶欠陥の成長方向分布について述べている。最適蒸気圧である 25 気圧では転位密度は全長にわたり、

10^9 cm^{-3} 台であるのに対して 12 気圧、29 気圧では成長につれて転位密度が増加する。X 線回折による格子定数の測定を行った結果、29 気圧では成長とともに格子定数が大きくなり、12 気圧では逆に小さくなる。初晶部では原料多結晶の組成が維持されており、有限時間を経て燐蒸気圧できまる融液組成へと変化すると考えられる。燐蒸気圧が高いほど格子定数が大きくなることから結晶中の燐空孔が減少すると考えられる。

第 5 章では成長した結晶の電気特性を評価した結果を述べている。主な不純物は石英を還元したシリコンであり、InP 中のシリコンの偏析係数は 0.43 と見積もられた。

第 6 章ではストイキオメトリからのずれによって発生する点欠陥の作る深い準位をフォトルミネセンス(PL)とフォトキャパシタンス (PHCAP) 法で評価した結果、燐空孔が支配的な点欠陥であることを明らかにした。

第 7 章は結論である。

以上要するに本論文は、ブリッジマン法による InP 単結晶成長において燐蒸気圧印加によるストイキオメトリ制御を行い、InP の結晶完全性の向上を達成したものであり、電子材料工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。